

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Soo seek CHOI, et al.

Application No.: To be assigned

Group Art Unit: To be assigned

Filed: February 12, 2002

Examiner: To be assigned

For: LITHIUM-SULFUR BATTERIES

1017 U.S. PTO
10/072907
02/12/02

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN
APPLICATION IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s)
herewith a certified copy of the following foreign application:

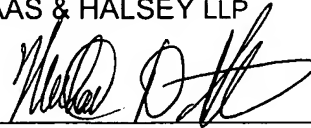
Korean Patent Application No. 2001-30878

Filed: June 1, 2001

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing
date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the
requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP



Date: February 12, 2002

By: _____

Michael D. Stein
Registration No. 37,240

700 11th Street, N.W., Ste. 500
Washington, D.C. 20001
(202) 434-1500

J1017 U.S. PTO
10/072907



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2001년 제 30878 호
Application Number PATENT-2001-0030878

출원년월일 : 2001년 06월 01일
Date of Application JUN 01, 2001

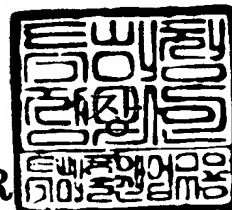
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2001 년 09 월 13 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】 특허출원서
【권리구분】 특허
【수신처】 특허청장
【참조번호】 0003
【제출일자】 2001.06.01
【발명의 명칭】 리튬 -황 전지
【발명의 영문명칭】 LITHIUM-SULFUR BATTERY

【출원인】

【명칭】 삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】 1-1998-001805-8

【대리인】

【성명】 김은진
【대리인코드】 9-1998-000134-0
【포괄위임등록번호】 2000-041944-2

【대리인】

【성명】 김원호
【대리인코드】 9-1998-000023-8
【포괄위임등록번호】 1999-065833-7

【발명자】

【성명의 국문표기】 최수석
【성명의 영문표기】 CHOI, SU SUK
【주민등록번호】 681010-1804827
【우편번호】 330-220
【주소】 충청남도 천안시 백석동 191-3 현대아파트 105동 1002호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 최윤석
【성명의 영문표기】 CHOI, YUN SUK
【주민등록번호】 630314-1036419
【우편번호】 330-090
【주소】 충청남도 천안시 쌍용동 일성아파트 507동 401호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 정용주
 【성명의 영문표기】 JUNG, YONG JU
 【주민등록번호】 680501-1657714
 【우편번호】 305-503
 【주소】 대전광역시 유성구 송강동 송강마을아파트 202동 602호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이제완
 【성명의 영문표기】 LEE, JEA WOAN
 【주민등록번호】 700920-1357214
 【우편번호】 330-050
 【주소】 충청남도 천안시 영성동 47-24
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 황덕철
 【성명의 영문표기】 HWANK, DUCK CHUL
 【주민등록번호】 701104-1173110
 【우편번호】 330-300
 【주소】 충청남도 천안시 성성동 508번지
 【국적】 KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 김은진 (인) 대리인
 김원호 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	3 면	3,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	11 항	461,000 원
【합계】		493,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 리튬-황 전지에 관한 것으로서, 양극 활물질로 황을 포함하는 양극으로서, 이 양극은 전기적 전도 경로와 이온 전도 경로를 포함하고, 전기적 전도성과 이온 전도성을 동시에 겸비하는 장소인 황성 기공의 평균 사이즈가 $20\mu\text{m}$ 이하인 양극, 음극 활물질로 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속과 가역적으로 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 또는 리튬 합금을 포함하는 음극 및 전해질을 포함하는 리튬-황 전지를 제공한다.

본 발명의 리튬-황 전지는 사이클 수명 특성이 우수하고, 용량 특성이 우수하다.

【대표도】

도 2

【색인어】

미립자, 리튬황전지, 양극활물질

【명세서】**【발명의 명칭】**

리튬-황 전지{LITHIUM-SULFUR BATTERY}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 일반적인 리튬-황 전지에서 양극의 방전 커브를 나타내는 그래프.

도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예의 방법으로 제조된 리튬-황 전지의 방전 커브를 나타낸 그래프.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<3> [산업상 이용 분야]

<4> 본 발명은 리튬-황 전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 사이클 수명 특성이 우수한 리튬-황 전지에 관한 것이다.

<5> [종래 기술]

<6> 휴대용 전자 기기의 급속한 발전에 따라 이차 전지의 수요가 증가되고 있다. 특히, 휴대용 전자 기기의 작고, 가볍고, 얇고, 작아지는 추세에 부응할 수 있는 고 에너지 밀도의 전지의 등장이 지속적으로 요구되고 있으며, 또한, 값싸고 안전하며 환경친화적인 면을 만족시켜야 하는 전지가 요구되고 있다.

<7> 리튬-황 전지는 사용되는 활물질 자체가 값싸고 환경친화적인 물질이며, 에너지 밀도 측면에서 음극에 사용되는 리튬의 에너지 밀도는 3830mAh/g이고, 양극

에 사용되는 황의 에너지 밀도는 1675mAh/g으로 에너지 밀도가 높을 것으로 예상됨에 따라 상기 조건을 만족시키는 가장 유망한 전지로 부각되고 있다.

<8> 이러한 리튬-황 전지는 황-황 결합(Sulfur-Sulfur combination)을 가지는 황 계열 화합물을 양극 활물질로 사용하고, 리튬과 같은 알칼리 금속 또는 리튬 이온 등과 같은 금속 이온의 삽입 및 탈삽입이 일어나는 물질을 음극 활물질로 사용하는 이차 전지로서, 환원 반응시(방전시) S-S 결합이 끊어지면서 S의 산화수가 감소하고, 산화 반응시(충전시) S의 산화수가 증가하면서 S-S 결합이 다시 형성되는 산화-환원 반응을 이용하여 전기적 에너지를 저장 및 생성한다. 상기 황 계열 화합물을 '활성 황(active sulfur)'이라 칭한다.

<9> 활성 황은 그 환원 상태가 단순하지 않고 여러 화학종들이 순차적으로 공존하는 형태를 띠게 된다(E. Levillain 등의 J. Electroanal. Chem. 420(1997) 167, J. Electroanal. Chem. 440(1997) 243). 일반적으로 활성 황을 이용한 전지에서의 반응은 다음 반응식 1과 같다.

<10> [반응식 1]

<11> $x\text{Li} + \text{S} \leftrightarrow \text{Li}_x\text{S}$

<12> 즉 리튬-황 전지 내에서 활성 황은 리튬 금속과 반응하여 리튬 설파이드 또는 리튬 폴리설파이드로 환원된다. 활성 황의 이론적인 마지막 산화 상태는 S₈이며, 마지막 환원 상태는 Li₂S이다. S₈이 Li₂S까지 완전히 환원되었을때(100% 이용율(utilization)) 이론 용량은 1675mAh/g으로 어느 화학종보다 높은 에너지 밀도를 나타나게 된다.

<13> 리튬-황 전지에서 양극은 양극 활물질인 황성 황이 모두 전해액에 용해된 상태로 존재하거나(단일상 양극(one phase positive electrode))과 황성 황을 고상(일부 침전된 상태)과 액상의 두 가지 상으로 존재하게 디자인할 수 있다(미국 특허 제 6,030,720 호). 그러나 실제적으로는, 이 두 가지 중 어떠한 디자인을 이용하더라도, 리튬-황 전지에서 황성 황은 충방전이 진행됨에 따라 액상으로만 존재할 수도 있고, 고상과 액상의 혼합 상태로 존재할 수 있다(도 1 참조). 도 1에서, 시간이 지남에 따라 급속한 방전 전위의 저하가 일어나는 부분은 액상만 존재하는 액상 단일 영역이고, 평탄부(plateau)는 액상과 고상이 함께 존재하는 영역이다.

<14> 결과적으로, 리튬-황 전지에서 양극 활물질은 리튬 이온 전지 등과 같은 다른 종류의 전지에서 사용되는 고상의 활물질과는 달리 그 상태가 고체 상 또는 액상 두 종류로 존재하게 된다. 따라서, 활물질이 양극내에 부착되어 있을 수도 있고, 전해액에 용해되어 있을 수도 있다.

<15> 이와 같이, 활물질이 충방전 반응동안 고상 상태를 유지하는 것이 아니라, 액상으로도 존재하게 됨에 따라, 활물질이 양극 내에 고정되어 있는 것이 아니라, 세퍼레이터 영역이나 극판군(양극, 음극 및 세퍼레이터) 밖으로 빠져나가 더 이상 산화환원 반응에 참여하지 못하는, 즉, 전기화학적으로 불활성(산화환원 반응에 참여할 수 없는) 상태로 존재하게 된다. 이러한 이유로, 리튬-황 전지가 이론 용량은 크지만 아직 전지로서 좋은 성능을 보여주지 못하게 되는 것이다. 또한, 우수한 성능을 나타내지 못하는 또 다른 이유는 리튬 폴리설파이드가 계속 환원되는 경우, 도전 네트워크의 표면에 황이 침적(precipitation)되어(이러한

현상은 전해액의 조성에 좌우되는 측면이 강함) 이들이 다시 산화되기 힘들다는 점이다.

<16> 이러한 문제점을 방지하여, 우수한 성능을 나타내는 리튬-황 전지를 제조하기 위하여, 제안된 양극 활물질로는 유기 황 화합물(organosulfur compound)(De jonghe 등의 미국 특허 제 4,833,048 호 및 제 4,917,974 호, Visco 등의 미국 특허 제 5,162,175 호 및 Oyama 등의 DMcT-PAn(2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸과 폴리아닐린)(Nature, 373, 598-600, 1995)과 탄소-황 화합물(미국 특허 제 5,441,831 호, 제 5,460,905 호, Skotheim 등의 미국 특허 제 5,601,947 호, 제 5,609,720 호)이 있다. 그러나 유기 황은 이론 용량이 낮고, 상온에서의 반응 속도가 느린 단점이 있으며, 탄소-황 화합물도 이론 용량이 낮고 분자 구조에 있어서 재현성있는 물질 제조가 쉽지 않은 문제점이 있다.

<17> 따라서 용량이 높은 원소 황(elemental sulfur, S₈)을 양극 활물질로 이용하기 위한 시도가 있었다. 원소 황의 경우 이론 용량이 가장 높고 분말 형태이기 때문에 높은 활물질 밀도와 용량 밀도를 갖는 극판을 제조할 수 있어 결과적으로 높은 용량의 양극을 만들 수 있다. 상온에서 작동하는 원소 황을 이용한 전지 시스템은 미국 특허 제 5,523,179 호에 황성 황이란 개념으로 기술되어 있다. 이 특허에서는 황성 황을 리튬-황 전지의 양극 활물질로서 이론적인 마지막 산화 상태가 무기황(S₈)인 것을 지칭하고 있다.

<18> 이러한 원소 황을 사용한 경우에도, 충방전 과정 중에서 황이 고상과 액상의

두 종류의 상태를 유지함에 따른 문제점이 발생할 수 있어, 이를 해결하기 위하여, 황을 흡착하는 성질을 지니는 첨가제를 양극 활물질 슬러리에 첨가하여 양극 활물질의 유출을 지연시키는 방법이 연구되고 있다. 이런 목적을 위한 흡착제로서 일본 평 9-147868 호(1997. 6. 6.)에서는 활성 탄소 섬유를 사용하였고, 미국 특허 제 5,919,587 호에서는 다공성이 높고, 섬유형 및 미세 스폰지형(highly porous, fibrous and ultra fine sponge like) 구조를 지니는 전이 금속 칼코게나이드 사이에 양극 활물질을 집어넣거나(embed), 이들로 양극 활물질을 코팅처리(encapsulate)시키는 방법이 기술되어 있다. 또한, WO 99/33131 호에는 탄소, 실리카, 알루미늄 산화물과 같이 폴리설��파이드에 대한 강력한 흡수력을 지닌 미립자를 첨가하는 방법, WO 99/33125 호는 미세기공 유사-보헤마이트 층(microporous pseudo-boehmite layer)으로 이루어진 세퍼레이터로 양극을 감싸서(encapsulation) 용해성 폴리설��파이드의 확산을 억제하는 방법, 또는 WO 99/33127 호에는 4급 암모늄, 염 그룹을 포함하는 양이온성 폴리머를 이용하여 폴리설��파이드 음이온들을 양이온성 폴리머 주위에 머물도록 하는 내용이 기술되어 있다. 그러나 이러한 방법들은 양극 합제에 특별한 기능을 하는 첨가제들을 넣음으로써 결과적으로 에너지 밀도의 감소를 피할 수 없다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<19> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 양극 활물질이 전기화학적 산화 환원 반응에 지속적으로 효율적으로 참여할 수 있도록 하여 사이클 수명 특성이 우수한 리튬-황 전지를 제공하는 것이다.

<20> 본 발명의 목적은 큰 반응 표면적을 갖는 양극을 포함하는 리튬-황 전지를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<21> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 양극 활물질로 황을 포함하는 양극으로서, 상기 양극은 전기적 전도 경로, 이온 전도 경로를 포함하고, 전기적 전도성과 이온 전도성을 동시에 겸비하는 장소인 황성 기공의 평균 사이즈가 20 μm 이하인 양극; 음극 활물질로 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속과 가역적으로 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 또는 리튬 합금을 포함하는 음극; 및 전해질을 포함하는 리튬-황 전지를 제공한다.

<22> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

<23> 리튬-황 전지에서 양극 활물질인 황은 부도체이므로 아주 효율적인 도전 네트워크를 구성해야 전자의 이동이 활발히 일어날 수 있어, 양극 내에 이온성 도전재(ionic conductor)와 전기적 도전재(electronic conductor)가 필요하다(미국 특허 제 5,523,179 호 및 제 5,814,420 호 참조)

<24> 또한 리튬-황 전지의 양극 내의 이온 경로는 니켈 수소 전지나 리튬 이온 전지의 양극과는 달리 전해액에 용해된 양극 활물질의 이동으로 인해 이온 경로 및 전자 경로가 변형되는 단점이 있다. 이를 개선하기 위하여, 본 발명에서는 양극 활물질인 황성 황(active sulfur)이 전기화학적 산화환원 반응에 지속적으로 효율적으로 참여할 수 있는 양극을 제공한다.

<25> 본 발명의 리튬-황 전지에서 양극으로는 전기적 전도 경로, 이온 전도 경로를 포함하고, 전기적 전도성과 이온 전도성을 동시에 겸비하는 장소이며, 전지 반응 중에 활성 황에 의해 채워지는 장소인 활성 기공의 평균 사이즈가 $20\mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $10\mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $5\mu\text{m}$ 이하이다. 활성 기공의 평균 사이즈가 $20\mu\text{m}$ 보다 클 경우에는 점성을 지닌 폴리설퍼이드 용액의 유출이 용이해져, 궁극적으로는 전기화학적으로 비활성인 장소로의 활물질의 유실이 생기게 되어 전지 용량이 감소된다. 또한 이온 전도 및 전기 전도가 일어나는 반응 표면의 감소로 전기화학 반응의 효율성이 저하된다.

<26> 리튬-황 전지에서, 양극은 전류 집전체와 양극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 활물질 층을 포함하고, 전해질이 함침되어 있다. 상기 바인더로 인해 양극 활물질과 도전재의 입자가 서로 그물처럼 촘촘히 얹혀서 활물질 층의 도전 네트워크 구조를 유지한다. 또한, 전지 반응 중에 원소 황이 환원되면서 폴리설퍼이드가 형성되고 이 폴리설퍼이드가 용액 상태임에 따라 도전 네트워크 구조에 기공이 형성된다. 형성된 기공에 폴리설퍼이드 용액이 채워지게 되고, 이와 같이 폴리설퍼이드 용액이 채워진 기공과, 극판에 존재하던 기공을 모두 포함하여 활성 기공이라 칭하며, 이 활성 기공이 산화 또는 환원이 발생하는 전기화학적인 활성 사이트(전자 경로와 이온 경로를 겸비한 장소)이다. 전지가 방전되었을 때, 양극 활물질인 활성 황은 상기 기공 구조 내에 고체 또는 액체의 두 가지 상태 중 하나로 존재하게 된다. 고체 상태로 존재하는 활성 황은 부도체이므로 황 표면 중 전기화학적으로 활성 사이트에서만 반응이 일어난다. 따라서 반응이 효율적으로 일어나기 위해서는 활성 사이트를 증가시켜야 하는데, 이는 고체의 내부

에서는 불가하다. 따라서 고체 상태로 존재하는 활성 황의 사이즈를 가능한 작게 해주어 반응 표면적을 늘리는 것이 유리하다.

<27> 본 발명은 이러한 원리에 따라 매우 작은 기공 사이즈를 갖는 양극을 이용하였다. 또한 전해질에 용해된 상태로 존재하는 활성 황인 경우는 일반적으로 점성을 갖는다. 양극 내에 존재하는 리튬-폴리설파이드의 농도는 3-30M[S] 정도가 바람직하며, 폴리설파이드는 그 농도가 높을수록 더욱 점성이 커진다. 상기 [S]란, 황이 S_x^{2-} (x는 1 내지 8의 정수)의 형태로 용해되어 존재하는 것을 모두 S의 농도로 계산한 값을 말한다. 예를 들어 설명하면, 1 M S_6^{2-} 의 황 원소 농도 [S]는 6 M이 된다. 리튬 설파 전지의 에너지 밀도를 높이기 위해서는 고농도(7M[S] 이상)의 폴리설파이드의 존재가 불가피하며, 이런 고농도의 점성을 갖는 물질은 유체 역학에서 설명하는 대로 기공 사이즈가 작아질수록 그 움직임이 둔화되고 따라서 산화환원 반응의 반복에 따라 양극 내부의 활성 사이트에서 벗어날 수 있는 확률이 줄어드는 효과를 준다. 즉 기공 사이즈가 작을수록 활성 사이트의 증가에 따른 이용율의 증가와 고율 특성의 향상, 극판 내부에서의 유동성의 감소로 인한 수명 특성의 개선을 기대할 수 있다.

<28> 본 발명에서 반응 표면적이 증가된 양극을 제조하는 방법은 다음과 같다.

<29> 1) 미세 양극 활물질 사용

<30> 양극 활물질과 도전재 및 바인더를 유기 용매 상에서 혼합하여 양극 활물질

슬러리를 제조한다. 본 발명에서 극판 제조시 투입되는 양극 활물질로는, 원소 황(S_8)가 사용되고 있다. 이 원소황은 전기화학적인 산화환원반응중에 폴리설파이드로 용해가 되므로 이 원소황이 있던 자리는 이 원소황이 폴리설파이드로 용해되면서 앞에서 설명한 활성 기공으로 변형되게 된다. 반응 표면적이 향상된, 즉 양극의 기공 구조(pore structure)를 제어하기 위해서는 상기 양극 활물질로 평균 입도가 작은 원소 황(S_8) 분말을 사용하여야 한다. 이때, 원소 황 분말의 바람직한 평균 입도는 $20\mu m$, 더욱 바람직하게는 $10\mu m$ 이하, 가장 바람직하게는 $5\mu m$ 이하이다.

<31> 상기 도전재의 대표적인 예로는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙 또는 금속분말을 들 수 있다.

<32> 상기 바인더로는 폴리(비닐 아세테이트), 폴리비닐 알콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 피롤리돈, 알킬레이터드 폴리에틸렌 옥사이드, 가교결합된 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 에테르, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌과 폴리비닐리덴플루오라이드의 코폴리머(상품명: Kynar), 폴리(에틸 아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴리스티렌을 들 수 있다. 상기 바인더 중에서 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리비닐알콜은 이온의 출입이 가능한 매질로서 이온성 도전재의 역할도 하는 물질이다.

<33> 상기 유기 용매로는 양극 활물질, 바인더 및 도전재를 균일하게 분산시킬 수 있으며, 쉽게 증발되는 것을 사용하는 것이 바람직하며, 대표적으로는 아세토

니트릴, 메탄올, 에탄올, 테트라하이드로퓨란, 물, 이소프로필알코올을 들 수 있다

<34> 상기 양극 활물질 슬러리에서, 양극 활물질의 함량은 60 내지 90 중량%, 바인더의 함량은 5 내지 20 중량%, 도전재의 함량은 5 내지 20 중량%가 적당하다.

<35> 원소 황(S_8) 분말의 입도를 조절하는 방법으로는 상술한 바와 같이, 원하는 입도 분포를 가진 분쇄된 원소 황을 사용하는 방법과 초기에 다소 큰 입도의 원소 황 분말을 사용하여, 이 원소 황 분말을 활물질 조성물 제조시 사용되는 유기 용매 상에서 불밀 등으로 분쇄하는 방법을 이용할 수 있다. 본 발명에서 말하는 원소 황 분말의 입도는 극판군(양극, 음극, 세퍼레이터를 기본적으로 가지는)의 조립 단계 직전(바로전)의 양극에서 존재하는 원소 황 분말의 크기를 말하거나 또는 조립된 전지를 방전 심도가 액상인 단일상 영역에서 해체하고 양극을 적절한 용매(예 디메톡시에탄)로 씻어내어 양극 내에 폴리설퍼아이드를 씻어낸 후 존재하는 기공 사이즈를 의미한다. 상술한 단일상 영역이란, 도 1에 나타낸 것과 같이, 시간에 따라 전압이 감소하는 영역을 말하며, 고상과 액상이 함께 존재할 경우에는 시간에 따라 전압이 유지되는 평탄부(plateau)가 나타난다.

<36> 상기 양극 활물질 슬러리를 전류 집전체에 코팅하여 양극을 제조한다.

<37> 아울러, 상기 양극을 이용하여 통상의 제조 방법으로 전지를 제조한 후, 전해액을 주액하는 단계에서 일정한 [S] 농도의 폴리설퍼아이드 용액을 추가로 첨가할 수도 있다. 이 폴리설퍼아이드 용액은 불활성 기체 분위기에서 Li_2S 등의 리튬 황 화합물과 원소 황을 디메톡시에탄 등의 용매에서 혼합하여 제조된다.

<38> 또는, 상기 양극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 슬러리 조성물에 가소제를 더욱 첨가할 수도 있다. 상기 가소제로는 디부틸프탈레이트, 디메틸프탈레이트, 디에틸 프탈레이트, 트리서톡시에틸 포스페이트 (trishutoxyethyl phosphate), 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 트리메틸 트리멜리타타 (trimethyl trimellitata)를 사용할 수 있으며, 가소제의 첨가량은 양극 활물질 중량의 2 내지 70 중량%가 바람직하다. 가소제의 첨가량이 2 중량%보다 작을 경우에는 가소제를 첨가하는 효과가 나타나지 않고, 70 중량%를 초과하는 경우에는 가소제를 추출한 후 극판의 밀도가 너무 낮아 에너지 밀도에서의 손해를 가져오게 된다. 가소제를 더욱 첨가하면, 이 슬러리 조성물을 전류 집전체에 도포하고, 이를 건조한 후, 얻어진 전류 집전체를 적절한 방법으로 가소제를 추출하는 공정을 더욱 실시하여 가소제를 제거한다. 가소제 추출 공정의 대표적인 방법으로는 얻어진 전류 집전체를 에테르와 같은 추출 용매에 침지시켰다가 꺼내는 방법이 있다. 이때, 가소제가 제거되면서, 극판에 기공이 형성된다. 이와 같이, 가소제를 이용하게 되면, 전지 제조 공정 중 압연 등의 공정으로도 형성된 기공이 유지되므로, 극판 두께를 얇게 제조할 수 있고, 결과적으로 에너지 밀도가 높은 전지를 제조할 수 있다.

<39> 2) 원소 황을 사용하지 않고 미세 기공을 갖는 양극 제조

<40> 원소 황을 사용하지 않고, 양극용 전류 집전체에 바인더 및 도전재 혼합물을 코팅하여 극판을 제조한 후, 이 극판을 이용하여 통상의 전지를 제조한 뒤, 상기 일정한 [S] 농도의 폴리설파이드 용액을 첨가할 수도 있다. 이 경우에는 상기 극판의 기공 사이로 첨가된 폴리설파이드 용액이 삼입되면서 양극의 역할을

하는 극판이 제조된다. 이때, 상기 극판 제조시, 바인더 및 도전재 혼합물에 가소제를 더욱 첨가하여 제조할 수 도 있다. 이때 가소제로는 디부틸프탈레이트, 디메틸 프탈레이트, 디에틸 프탈레이트, 트리서톡시에틸 포스페이트 (trishutoxyethyl phosphate), 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 트리메틸 트리멜리타타 (trimethyl trimellitata)를 사용할 수 있다. 가소제를 더욱 사용하는 경우에는, 극판을 제조한 후, 이를 추출 용매를 이용하여 가소제를 제거하는 공정을 더욱 실시하여야 하며, 이 가소제 제조 공정에 따라 극판에 많은 기공이 형성된다.

<41> 이 방법은 적절한 도전재(카본 분말, 또는 금속 분말)의 선택과, 투입된 재료가 적절히 분산이 되도록 하는 혼합 방법에 의해 조절된다. 적절한 도전재를 사용하여 적절히 분산시키면 기공 분포가 고르도 도전 네트워크가 고르게 분포된다. 또는 탄소 페이퍼(carbon paper)의 기공 사이즈가 적절한 것을 선택하여 사용할 수 도 있다.

<42> 본 발명에서 그 기공 사이즈는 이온 경로와 활성 황 사이트를 검비하는 장소를 의미하는 것이고 이 크기를 확인하는 방법은 10회 이상의 반복된 충방전에 의해 그 성능이 열화되지 않은(fresh) 리튬-황 전지를 그 방전 심도가 액상인 단일상 영역에서 해체한 후 양극 내의 전해액과 활성 황을 적절한 용매(예 디메톡시에탄)로 추출해낸 후 측정되는 기공의 크기를 의미하거나, 황 분말이 포함된 극판 제조시에는 전해액이나 폴리설파이드 용액이 주입되기 직전 단계의 양극 내에 존재하는 황의 사이즈를 의미한다. 이 이온 경로와 활성 황 사이트를 검비하

는 기공의 사이즈가 바람직하게는 $20\mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $10\mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $5\mu\text{m}$ 이하로 되는 것이 바람직하다.

<43> 상술한 본 발명의 양극과 함께, 리튬-황 전지에서 음극으로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속과 가역적으로 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 또는 리튬 합금을 포함하는 음극 활물질로 제조된 것을 사용한다. 리튬 합금으로는 리튬/알루미늄 합금, 리튬/주석 합금을 사용할 수 있다.

<44> 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 또한, 상기 리튬 금속과 가역적으로 화합물을 형성할 수 있는 물질의 대표적인 예로는 티타늄 나이트레이트를 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

<45> 또한, 본 발명은 전해질을 더욱 포함하며, 이 전해질로는 액상 전해질 또는 고체 전해질 세퍼레이터 형태로도 사용할 수 있다. 액상 전해질로 사용할 경우에는, 리튬-황 전지는 전극을 물리적으로 분리하는 기능을 갖는 물리적인 분리막으로서 다공성 유리, 플라스틱, 세라믹 또는 고분자 등으로 이루어진 세퍼레이터를 더욱 포함한다.

<46> 상기 전해질 세퍼레이터는 전극을 물리적으로 분리하는 기능과 금속 이온을 이동시키기 위한 이동 매질의 기능을 하는 것으로서, 전기 화학적으로 안정한 이온

도전성 물질이 모두 사용될 수 있다. 이와 같은 이온 전도성 물질로는 유리 전해질(glass electrolyte), 고분자 전해질 또는 세라믹 전해질 등이 사용될 수 있다. 특히 바람직한 고체 전해질로는 폴리에테르, 폴리이민, 폴리티오에테르 등과 같은 고분자 전해질에 적절한 지지 전해염을 혼합하여 사용한다. 상기 고체 상태의 전해질 세퍼레이터는 약 20 중량% 미만의 비수성 유기 용매를 포함할 수도 있으며, 이 경우에는 유기 용매의 유동성을 줄이기 위하여 적절한 겔 형성 화합물(gelling agent)을 더욱 포함할 수도 있다.

<47> 상기 액상 전해질은 비수성 유기 용매와 전해염을 포함한다. 이 유기 용매로는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 다이옥소레인, 설포레인, 자일렌, 다이글라임, 테트라하이드로퓨란, 테트라글라임 등 통상적으로 알려진 비수성 유기 전해질을 광범위하게 사용할 수 있다.

<48> 상기 전해염으로는 리튬 트리플루오로메탄설포네이미드 (lithium trifluoromethansulfon imide), 리튬 트리플레이트(lithium triflate), 리튬 퍼클로레이트(lithium perchlorate), LiPF_6 또는 LiBF_4 등을 사용한다.

<49> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<50> (실시예 1)

<51> 승화된(sublimed) 황을 이소프로필 알콜 액상에서 불밀을 사용하여 평균 입

도가 $5\mu\text{m}$ 가 되도록 분쇄하였다. 분쇄된 황을 도전재와 바인더를 넣고 불밀을 사용하여 믹싱하였다. 도전재로는 카본 블랙을 사용하였으며 바인더로는 폴리에틸렌옥사이드(분자량 5,000,000)를 사용하였다. 혼합 비율은 중량 비로 황 : 도전재 : 바인더가 60 : 20 : 20 중량%로 하였다. 혼합시 혼합 용매로는 아세토니트릴을 사용하였다. 균일하게 분산된 점성의 슬러리를 탄소가 코팅된 Al 포일에 붓고 닥터 블레이드를 이용하여 양극을 제조하였다. 제조된 양극의 에너지 밀도는 $1.0\text{mAh}/\text{cm}^2$ 이었다. 이를 두께 $130\mu\text{m}$ 의 리튬 메탈을 대극으로 사용하고 전해액은 $1\text{M LiSO}_3\text{CF}_3$, 1,3-디옥솔란/디글라임/설포란/디메톡시 에탄(50/20/10/20, 부피비)을 사용하여 코인 전지의 형태로 수분이 제어되는 글로브 박스 내에서 조립하여 전지를 완성하였다.

<52> 이를 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 5시간 30분, 2.8V 조건 중 어느 것이라도 먼저 도달하는 조건에 의해 충전이 종료되도록 충전하였으며 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류로 방전시켜 전지 용량 및 수명 특성을 평가하였다.

<53> (실시예 2)

<54> 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하였다. 제조된 양극의 에너지 밀도는 $0.6\text{mA}/\text{cm}^2$ 이었다. 또한 폴리설파이드 용액을 제조하기 위해 불활성 기체 분위기에서 Li_2S 와 S_8 을 디메톡시에탄 용액 내에서 불밀을 이용하여 반응시켜 $6\text{M}[\text{S}]$ 의 Li_2S_8 용액을 제조하였다. 제조된 양극에 두께 $130\mu\text{m}$ 의 리튬 메탈을 대극으로 사용하고 폴리설파이드 용액을 추가하여 별도의 전해액 주입없이 코인셀 타입의 전지를 수분이 제어되는 글러브 박스 내에서 조립하여 전지를 완성하였다. 충방전 조건은 실시예 1과 동일한 조건으로 하여 전지 성능을 평가하였다.

<55> (실시예 3)

<56> 황 중량에 대하여 10 중량%의 디부틸프탈레이트를 양극 활물질 슬러리에 첨가하고, 이 슬러리를 전류 집전체에 도포하고 건조한 후 에테르로 잔류하는 디부틸프탈레이트를 추출한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 제조된 양극의 에너지 밀도는 $0.6\text{mA}/\text{cm}^2$ 이었다. 또한 폴리설파이드 황 용액을 제조하기 위해 불활성 기체 분위기에서 Li_2S 와 S_8 을 디메톡시에탄 용액 내에서 불밀을 이용하여 반응시켜 6M [S]의 Li_2S_8 용액을 제조하였다. 제조된 양극에 두께 $130\mu\text{m}$ 의 리튬 메탈을 대극으로 사용하고 폴리설파이드 용액을 추가하여 별도의 전해액 주액없이 코인셀 타입의 전지를 수분이 제어되는 글러브 박스 내에서 조립하여 전지를 완성하였다. 충방전 조건은 실시예 1과 동일한 조건으로 하여 전지 성능을 평가하였다.

<57> (실시예 4)

<58> 디부틸프탈레이트 : 도전재 : 바인더를 1 : 1 : 1 중량 비율로 혼합하여 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 전류 집전체에 도포하고 건조한 후 에테르로 잔류하는 디부틸프탈레이트를 추출하여 양극을 제조하였다. 또한 폴리설파이드 용액을 제조하기 위해 불활성 기체 분위기에서 Li_2S 와 S_8 을 디메톡시에탄 용액 내에서 불밀을 이용하여 반응시켜 6M [S]의 Li_2S_8 용액을 제조하였다. 제조된 양극에 두께 $130\mu\text{m}$ 의 리튬 메탈을 대극으로 사용하고 폴리설파이드 용액을 추가하여 별도의 전해액 주액없이 코인 셀 타입의 전지를 수분이 제어되는 글러브 박스 내에서 조립하여 전지를 완성하였다. 충방전 조건은 실시예 1과 동일한 조건으로 하여 전지 성능을 평가하였다.

<59> (비교예 1)

<60> 황의 입도가 $50\mu\text{m}$ 의 것을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 제조된 양극의 에너지 밀도는 $0.9\text{mAh}/\text{cm}^2$ 이었다. 이를 두께 $130\mu\text{m}$ 의 리튬 메탈을 대극으로 사용하고 전해액은 $1\text{M LiSO}_3\text{CF}_3$, 1,3-디옥솔란/디글라임/설포란/디메톡시 에탄(50/20/10/20, 부피비)을 사용하여 코인 전지의 형태로 수분이 제어되는 글로브 박스 내에서 조립하여 전지를 완성하였다. 충방전 조건은 실시예 1과 동일한 조건으로 하여 전지 성능을 평가하였다.

<61> 상기 실시예 1 내지 4와 비교예 1의 1, 10, 30 및 50회 사이클때의 용량을 측정하고, 각 사이클 때의 용량을 1회 사이클 때의 용량을 기준으로(100%)하여 계산하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<62> 【표 1】

	1회	10회	30회	50회 사이클
실시예 1	100	80	75	70
실시예 2	100	80	75	55
실시예 3	100	85	70	65
실시예 4	100	90	70	60
비교예 1	100	60	50	30

<63> 상기 표 1에 나타낸 것과 같이, 실시예 1 내지 4의 리튬-황 전지는 충방전 사이클 횟수가 50회로 증가하여도 용량 감소가 45 내지 30% 정도이나, 비교예 1의 전지는 무려 70%나 용량 감소되었음을 알 수 있다.

<64> 아울러, 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1의 전지의 시간에 따른 방전 전위를 측정하여 도 2에 나타내었다. 도 2에 나타낸 것과 같이, 실시예 1 내지 4

의 전지는 장시간 동안 약 2V대의 전위를 유지하고 있으나, 비교예 1의 전지는 단시간 안에 전위가 급속도로 하락하는 것으로 나타났다.

【발명의 효과】

<65> 본 발명의 리튬-황 전지는 사이클 수명 특성이 우수하고, 용량 특성이 우수하다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

양극 활물질로 황을 포함하는 양극으로서, 이 양극은 전기적 전도 경로, 이온 전도 경로를 포함하고, 전기적 전도성과 이온 전도성을 동시에 겸비하는 장소이며 전지반응중에 활성황(active sulfur)에 의해 채워지는 장소인 활성 기공의 평균 사이즈가 $20\mu\text{m}$ 이하인 양극;

음극 활물질로 리튬 금속, 리튬 합금 또는 리튬 인터칼레이션 화합물을 포함하는 음극;

상기 양극 및 음극 사이에 위치하는 세퍼레이터; 및

이온 전도를 가능하게 하는 액상 또는 고상의 이온 전도성 매질을 포함하는 리튬-황 전지.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 활성 기공의 평균 사이즈는 $10\mu\text{m}$ 이하인 리튬-황 전지.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 활성 기공의 평균 사이즈는 $5\mu\text{m}$ 이하인 리튬-황 전지.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 양극은 원소 황(S_8) 분말과, 도전재 및 바인더를 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하고, 이 양극 활물질 슬러리를 전류 집전체에 코팅하여 제조되는 것인 리튬-황 전지.

【청구항 5】

제 4 항에 있어서, 상기 원소 황 분말은 $20\mu m$ 이하의 평균 입도를 갖는 것인 리튬-황 전지.

【청구항 6】

제 5 항에 있어서, 상기 원소 황 분말은 $10\mu m$ 이하의 평균 입도를 갖는 것인 리튬-황 전지.

【청구항 7】

제 6 항에 있어서, 상기 원소 황 분말은 $5\mu m$ 이하의 평균 입도를 갖는 것인 리튬-황 전지.

【청구항 8】

제 4 항에 있어서, 상기 혼합 공정은 볼밀을 이용하여 실시하는 것인 리튬-황 전지.

【청구항 9】

제 4 항에 있어서, 상기 양극을 제조하고, 이 양극으로 전지를 제조한 후, 폴리설퍼이드 용액을 전지에 첨가하는 공정을 더욱 실시하는 리튬-황 전지.

【청구항 10】

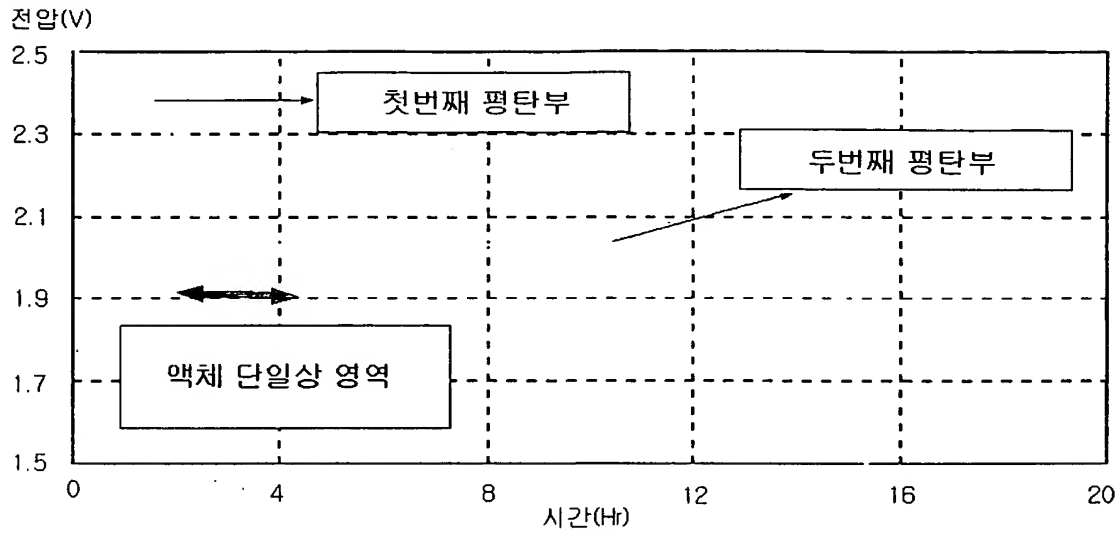
제 1 항에 있어서, 상기 양극은 도전재, 바인더 및 가소제를 포함하는 조성물을 전류 집전체에 도포하고, 유기 용매를 사용하여 상기 전류 집전체로부터 가소제를 제거하여 상기 전류 집전체에 기공을 형성하고, 폴리설파이드 용액을 이 기공 내로 주입하여 제조되는 리튬-황 전지.

【청구항 11】

제 10 항에 있어서, 상기 조성물은 원소 황(S_8)을 더욱 포함하는 것인 리튬-황 전지.

【도면】

【도 1】



【도 2】

